

Cykly, Clausiova nerovnost a entropie

Carnotův cyklus, účinnost tepelných strojů a Ottův cyklus

Základní předpoklad pro cvičení, tedy následující nerovnost (v témže bodě je adiabata typicky strmější než izoterma)

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ad}} > -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T,$$

dokážeme později. (Pravděpodobně Cvičení 7, je zapotřebí znát Maxwellovy relace a podmínky stability)

1 První a druhý termodynamický zákon

1.1 Znaménková konvence a cyklický děj

Navazujeme na Cvičení 2, a to včetně použitých konvencí, které krátce připomeneme. Teplo i práce jsou kladné, pokud systém energii *přijímá*. Pro uzavřený jednoduchý systém platí

$$dU = dQ + dW, \quad dW_{\text{rev}} = -p dV, \quad dQ_{\text{rev}} = dU + p dV. \quad (1)$$

Po dokončení cyklu se všechny stavové veličiny vrátí na původní hodnotu. Proto

$$\Delta U_{\text{cykl}} = 0, \quad Q_{\text{cykl}} + W_{\text{cykl}} = 0.$$

Tepelný motor odevzdává práci: $W_{\text{cykl}} < 0$. Jeho užitečnou práci označíme $W_{\text{out}} = -W_{\text{cykl}} > 0$. Rozdělíme-li děj na úseky se stálým znaménkem toku tepla, definujeme *účinnost cyklu*

$$Q_{\text{in}} = \sum_{Q_i > 0} Q_i > 0, \quad Q_{\text{out}} = \sum_{Q_i < 0} Q_i < 0, \quad \Rightarrow \quad \boxed{\eta = \frac{W_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}} = 1 + \frac{Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{out}}|}{Q_{\text{in}}}.} \quad (2)$$

1.2 Clausiova nerovnost a entropie

Pro cyklus, při němž je teplo dQ přijímáno z okolí o teplotě T' , platí

$$\oint \frac{dQ}{T'} \leq 0. \quad (3)$$

Rovnost nastává pro vratný cyklus. Pro vratné přechody tak lze zavést stavovou veličinu entropii:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}, \quad \Delta S = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}.$$

Integrujeme po libovolné vratné cestě mezi stejnými krajními stavy. Pro skutečný, obecně nevratný děj platí balance

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T'} + S_{\text{gen}}, \quad S_{\text{gen}} \geq 0.$$

Poznámka 1

Adiabatický děj má $dQ = 0$. Izentropický děj má $dS = 0$. Vratná adiabata je izentropická, ale při nevratném adiabatickém ději může entropie růst. Samotná pomalost děje ještě nezaručuje vratnost.

2 Příklad 1: Carnotův cyklus s ideálním plynem

Poznámka 2

V tomto příkladě se čistě formálně budeme tvářit, že ještě neznáme stavovou rovnici ideálního plynu. Je to z toho důvodu, že cílem tohoto příkladu je dokázat si, že teplota v ní vystupující je absolutní termodynamická teplota T .

Zadání. Uvažujte vratný cyklus tvořený izotermou $\theta = \theta_h$, adiabatou, izotermou $\theta = \theta_c$ a adiabatou. Známe pouze

$$pV = NK\theta, \quad U = U(\theta), \quad \theta_h > \theta_c > 0,$$

kde $K > 0$ je konstanta závislá na volbě teplotní stupnice. Určete účinnost η takového cyklu a ukažte, že θ je nutně až na konstantní násobek absolutní termodynamická teplota T .

2.1 Rovnice adiabaty bez předpokladu konstantní kapacity

Označme $C_\theta(\theta) = dU/d\theta$. Z prvního termodynamického zákona pro vratnou adiabatou plyne

$$dQ = 0 = C_\theta(\theta) d\theta + \frac{NK\theta}{V} dV, \quad \frac{dV}{V} = -\frac{C_\theta(\theta)}{NK\theta} d\theta. \quad (4)$$

Tuto rovnici lze formálně zintegrovat i pro proměnnou kapacitu:

$$\log \frac{V}{V_0} = -\frac{1}{NK} \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{C_\theta(u)}{u} du. \quad (5)$$

Označme vrcholy cyklu $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$, kde AB je "horká" izoterma a CD "studená". Pro adiabaty BC a AD se teplotní meze shodují, a tedy

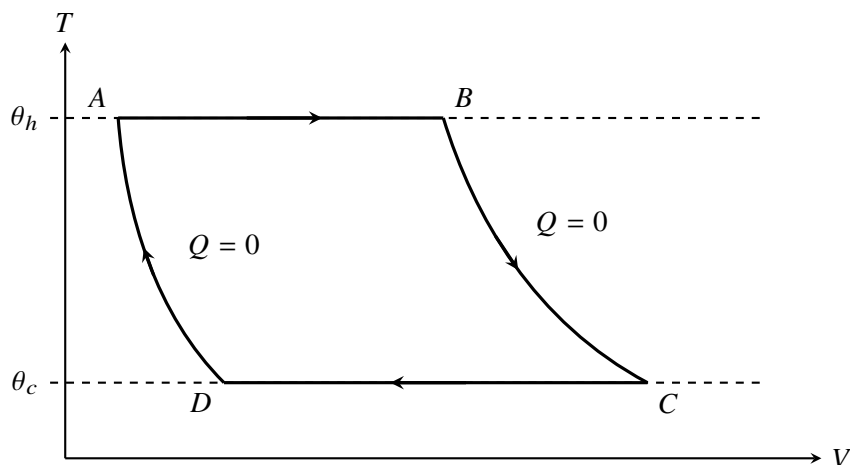
$$\log \frac{V_C}{V_B} = \log \frac{V_D}{V_A} \implies \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} > 1.$$

Nastíníme, proč by to mělo platit. Z rovnice adiabaty, dle (4), plyne

$$\frac{dV}{V} = -\frac{C_\theta(\theta)}{NK\theta} d\theta \implies V = Ke^{f(\theta)},$$

kde $f(\theta)$ je libovolná funkce teploty a K je konstanta, která vybírá adiabatou. Z toho plyne požadované, neboť

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{K_{BC} e^{f(\theta_c)}}{K_{AD} e^{f(\theta_c)}}, \quad \text{a také} \quad \frac{V_B}{V_A} = \frac{K_{BC} e^{f(\theta_h)}}{K_{AD} e^{f(\theta_h)}}.$$



2.2 Teplo, práce a účinnost

Na izotermě je $\Delta U = 0$, protože $U = U(\theta)$. Proto

$$Q_{AB} = -W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} \frac{NK\theta_h}{V} dV = NK\theta_h \log \frac{V_B}{V_A} > 0,$$

$$Q_{CD} = -W_{CD} = NK\theta_c \log \frac{V_D}{V_C} = -NK\theta_c \log \frac{V_C}{V_D} < 0.$$

Na adiabatách $Q_{BC} = Q_{DA} = 0$. Odtud

$$\boxed{\eta_C = 1 - \frac{\theta_c}{\theta_h}, \quad W_{\text{out}} = NK(\theta_h - \theta_c) \log \frac{V_B}{V_A}.} \quad (6)$$

2.3 Empirická a absolutní teplota

Carnotova věta (viz. přednáška), která vychází z druhého termodynamického zákona, říká, že všechny vratné motory mezi stejnými dvěma lázněmi mají stejnou účinnost. Termodynamickou stupnici definujeme poměrem

$$\frac{T_c}{T_h} = \frac{|Q_{CD}|}{Q_{AB}}.$$

Pro náš ideální plyn tedy $T_c/T_h = \theta_c/\theta_h$, a tudíž $T = a\theta$ s konstantou $a > 0$. Po volbě jednotky lze položit $T = \theta$ a $K = k_B$.

Poznámka 3

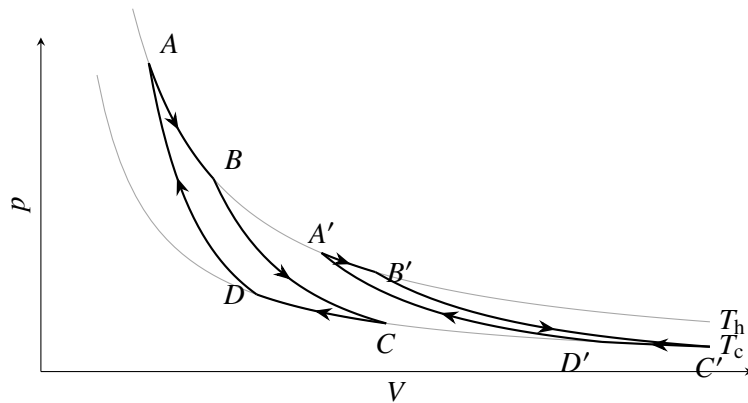
Nejde o závěr z prvního zákona samotného: ztotožnění s absolutní teplotou používá také Carnotovu větu. Konstantní tepelná kapacita v tomto odvození potřeba nebyla.

2.4 Geometrie cyklu a nezávislost na pracovní látce

Jak již bylo zmíněno na začátku tohoto Cvičení, tyto tvrzení dokážeme později: pro ideální plyn s konstantním C_V položíme $\gamma = C_p/C_V = 1 + Nk_B/C_V$. Pak

$$TV^{\gamma-1} = \text{konst.}, \quad pV^\gamma = \text{konst.}, \quad \left(\frac{dp}{dV}\right)_S = -\gamma \frac{p}{V}, \quad \left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{p}{V}.$$

V témže bodě je tedy adiabata pro $\gamma > 1$ strmější než izoterma.



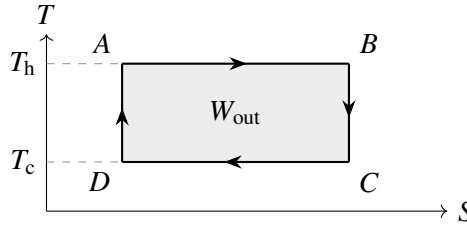
Dva Carnotovy cykly mezi společnými izotermami, jeden v oblasti vyšších a druhý nižších tlaků. Obrázek je schematický ($\gamma = 2$, $T_h/T_c = 2$). Obsahy ploch, tedy vykonané práce, se mohou lišit; účinnost obou cyklů je přesto stejná.

Pro libovolnou pracovní látku nyní použijeme entropii. Na vratných adiabatách platí $S_B = S_C$ a $S_A = S_D$. Označíme-li $\Delta S = S_B - S_A > 0$, máme

$$Q_{AB} = T_h \Delta S, \quad Q_{CD} = -T_c \Delta S, \quad W_{\text{out}} = (T_h - T_c) \Delta S.$$

$$\boxed{\eta_C = 1 - \frac{T_c}{T_h}} \quad (7)$$

V diagramu T – S je Carnotův cyklus obdélník. Jeho plocha je užitečná práce; poměr plochy obdélníku k $T_h \Delta S$ je účinnost.



Poznámka 4

Pro libovolný motor přijímající teplo pouze z lázně T_h a odevzdávající je pouze lázni T_c dává Clausiova nerovnost

$$\frac{Q_{\text{in}}}{T_h} + \frac{Q_{\text{out}}}{T_c} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \eta \leq 1 - \frac{T_c}{T_h}.$$

Nezávislost na pracovní látce a maximálnost účinnosti jsou tvrzení druhého zákona. Rovnost nastává při vratném provozu celého zařízení včetně přenosu tepla.

3 Příklad 2: Carnotův cyklus s elektromagnetickým zářením

Zadání. Pracovní látkou je rovnovážné záření v dutině, pro něž

$$U = bVT^4, \quad p = \frac{U}{3V} = \frac{b}{3}T^4, \quad b > 0.$$

Určete adiabaty, teplo na izotermách a účinnost Carnotova cyklu.

3.1 Adiabatická rovnice a entropie

Změna vnitřní energie je

$$dU = 4bVT^3 dT + bT^4 dV.$$

Pro vratné děje tedy

$$dQ_{\text{rev}} = dU + p dV = 4bVT^3 dT + \frac{4}{3}bT^4 dV. \quad (8)$$

Položením $dQ = 0$ a vydělením $4bVT^4$ dostáváme

$$\frac{dT}{T} + \frac{1}{3} \frac{dV}{V} = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{TV^{1/3} = \text{konst.}, \quad VT^3 = \text{konst.}, \quad pV^{4/3} = \text{konst.}}$$

Dělením výrazu pro teplo teplotou naopak získáme úplný diferenciál:

$$dS = 4bVT^2 dT + \frac{4}{3}bT^3 dV = d\left(\frac{4}{3}bVT^3\right), \quad S = \frac{4}{3}bVT^3 + S_0.$$

3.2 Teplo na izotermách

Zachováme označení A, B, C, D z předchozího příkladu. Na izotermě $dT = 0$, ale *vnitřní energie se mění s objemem*. Proto

$$\Delta U = bT^4 \Delta V, \quad W = -\frac{b}{3}T^4 \Delta V, \quad Q = \Delta U - W = \frac{4}{3}bT^4 \Delta V.$$

Na horní a dolní izotermě konkrétně platí

$$Q_{\text{in}} = \frac{4}{3}bT_h^4(V_B - V_A), \quad Q_{\text{out}} = \frac{4}{3}bT_c^4(V_D - V_C).$$

Z rovnic obou adiabat plyne

$$V_B T_h^3 = V_C T_c^3, \quad V_A T_h^3 = V_D T_c^3, \\ V_C - V_D = \left(\frac{T_h}{T_c}\right)^3 (V_B - V_A).$$

Dosazením do poměru tepel dostáváme

$$\frac{|Q_{\text{out}}|}{Q_{\text{in}}} = \frac{T_c^4}{T_h^4} \left(\frac{T_h}{T_c}\right)^3 = \frac{T_c}{T_h}, \quad \boxed{\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}}.$$

Poznámka 5

U záření jsou izotermý zároveň izobarami, protože $p = bT^4/3$ nezávisí na objemu. Vztah $Q = -W$ na izotermě, který jsme použili pro ideální plyn, zde neplatí. Univerzální vztah je pouze Carnotova účinnost η_C .

4 Příklad 3: Postup výpočtu účinnosti obecného cyklu

4.1 Nejprve stavy, potom jednotlivé děje

- Zvolíme konvenci a orientaci.** Zde $\Delta U = Q + W$, $W = -\int p \, dV$. V diagramu p - V má motorový cyklus orientaci po směru hodinových ručiček.
- Dopočítáme vrcholy.** Ze stavových rovnic a podmínek na jednotlivých větvích určíme relevantní p_i, V_i, T_i, U_i , případně S_i .
- Vypočítáme teplo a práci.** Použijeme $Q_i = \Delta U_i - W_i$. Přednost mají rozdíly stavových veličin a známé vztahy pro daný typ děje.
- Rozlišíme příjem a výdej tepla.** Sečteme zvlášť kladné a záporné příspěvky. Pokud se znaménko dQ uvnitř větve mění, větev v tomto místě rozdělíme.
- Určíme účinnost a ověříme bilanci.** Musí platit $\sum_i \Delta U_i = 0$, $\sum_i Q_i + \sum_i W_i = 0$. Pro motor potom

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{\text{out}}|}{Q_{\text{in}}} = \frac{-\sum_i W_i}{Q_{\text{in}}}.$$

4.2 Užitečné vztahy pro ideální plyn

Pro konstantní celkové tepelné kapacity C_V , C_p , pevný počet částic a $C_p - C_V = Nk_B$:

Děj	ΔU	W	Q
Izochora	$C_V \Delta T$	0	$C_V \Delta T$
Izobara	$C_V \Delta T$	$-p \Delta V = -Nk_B \Delta T$	$C_p \Delta T$
Izoterma	0	$-Nk_B T \log(V_f/V_i)$	$Nk_B T \log(V_f/V_i)$
Vratná adiabata	$C_V \Delta T$	$C_V \Delta T$	0

Obecně při konstantním tlaku a pouze objemové práci platí $Q_p = \Delta H$, kde $H = U + pV$. Na vratné izotermě platí $Q = T \Delta S$. Tyto vztahy již nejsou omezeny na ideální plyn.

Poznámka 6

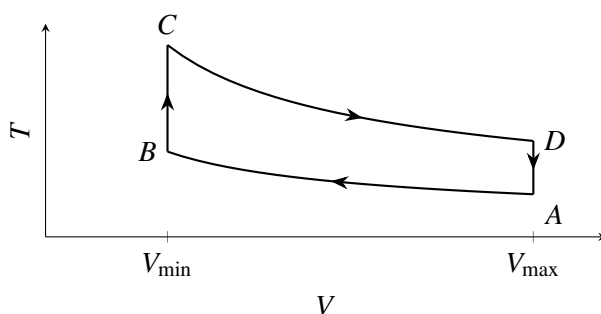
V naší konvenci je práce *na systému* po izobaře $W = -p \Delta V$. Výraz $+p \Delta V$ označuje práci *vykonanou systémem*. Tyto dvě konvence nelze v jednom výpočtu zaměňovat.

5 Příklad 4: Ottův cyklus

Zadání. Pro jeden mol ideálního plynu určete účinnost cyklu: adiabatické stlačení $A \rightarrow B$, izochorické zahřátí $B \rightarrow C$, adiabatické roztažení $C \rightarrow D$ a izochorické ochlazení $D \rightarrow A$.

Předpokládáme vratné adiabaty a konstantní molární kapacity C_V a C_p . Pro jeden mol platí $pV = RT$, $U = C_V T + U_0$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}, \quad r = \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{V_A}{V_B} > 1.$$



5.1 Dopočítání vrcholů a tepla

Z $TV^{\gamma-1} = \text{konst.}$ dostaneme

$$V_B = V_C = V_{\min}, \quad V_A = V_D = V_{\max}, \quad T_B = T_A r^{\gamma-1}, \quad T_D = T_C r^{1-\gamma}.$$

Tlaky jsou $p_i = RT_i/V_i$. Aby BC představovalo ohřev, musí být $T_C > T_B$; potom také $T_D > T_A$.

Větev	ΔU	Q	W
AB	$C_V(T_B - T_A)$	0	$C_V(T_B - T_A) > 0$
BC	$C_V(T_C - T_B)$	$C_V(T_C - T_B) > 0$	0
CD	$C_V(T_D - T_C)$	0	$C_V(T_D - T_C) < 0$
DA	$C_V(T_A - T_D)$	$C_V(T_A - T_D) < 0$	0

5.2 Účinnost jako funkce kompresního poměru

Protože $T_D - T_A = r^{1-\gamma}(T_C - T_B)$, platí

$$\eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} \implies \boxed{\eta_O = 1 - r^{1-\gamma} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}}.$$

Současně $W_{\text{out}} = C_V(T_C - T_B)(1 - r^{1-\gamma})$.

Poznámka 7

Jednoduchý mocninný vztah předpokládá konstantní kapacity. Pro proměnné $C_V(T)$ se musí integrovat.

5.3 Entropie a fyzikální význam Ottova cyklu

Pro ideální plyn s konstantní kapacitou platí

$$\Delta S = C_V \log \frac{T_f}{T_i} + R \log \frac{V_f}{V_i}.$$

Na obou vratných adiabatách je $\Delta S = 0$. Na izochorách

$$\Delta S_{BC} = C_V \log \frac{T_C}{T_B} > 0, \quad \Delta S_{DA} = C_V \log \frac{T_A}{T_D} < 0.$$

Z $T_C/T_B = T_D/T_A$ vyplývá $\Delta S_{BC} + \Delta S_{DA} = 0$, jak musí pro stavovou veličinu v uzavřeném cyklu platit.

Poznámka 8

Nulová změna entropie pracovní látky za cyklus neznamená nulovou produkci entropie v okolí. Izochorický ohřev jedinou horkou lázní a ochlazování jedinou studenou lázní probíhají s konečným rozdílem teplot, a jsou proto nevratné.

Pokud srovnáváme s Carnotovým strojem mezi krajními teplotami T_A a T_C , podmínka $T_C > T_B = T_A r^{\gamma-1}$ dává

$$\eta_O = 1 - r^{1-\gamma} < 1 - \frac{T_A}{T_C} < \eta_C.$$